

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant :	Eri KOJIMA, et al.	Art Unit:	1745
Serial No.:	10/810,505	Examiner:	
Filed:	March 26, 2004	Confirmation No.:	8144
Title:	NEGATIVE ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY USING THE SAME		

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

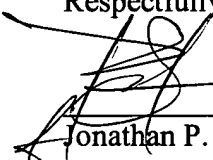
TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT(S) UNDER 35 U.S.C. § 119

Applicant hereby confirms his claim of priority under 35 U.S.C. § 119 from Japanese Application No. 2003/089525 filed March 28, 2003. A certified copy of the application from which priority is claimed is submitted herewith.

Please charge any fees due in this respect to Deposit Account No. 50-0591, referencing 04558/085001.

Date: 6/25/04


Respectfully submitted,


Jonathan P. Osha
Reg. No. 33,986

OSHA & MAY L.L.P.
1221 McKinney, Suite 2800
Houston, TX 77010

Telephone: 713/228-8600
Facsimile: 713/228-8778

Date of Deposit: June 25, 2004
I hereby certify under 37 CFR 1.8(a) that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as **express mail** with sufficient postage on the date indicated above and is addressed to Box Missing Parts, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.


Charlotte L. Cookingham

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 8 日
Date of Application:

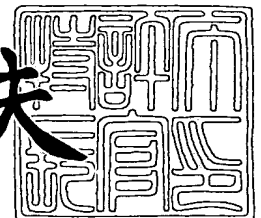
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 9 5 2 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 8 9 5 2 5]

出 願 人 日 立 マ ク セ ル 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 3 月 3 1 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 4 - 3 0 2 6 3 3 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 HP168300

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内

【氏名】 杉山 拓

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内

【氏名】 森本 英行

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内

【氏名】 上田 篤司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内

【氏名】 青山 茂夫

【特許出願人】

【識別番号】 000005810

【氏名又は名称】 日立マクセル株式会社

【代表者】 赤井 紀男

【代理人】

【識別番号】 100078064

【弁理士】

【氏名又は名称】 三輪 鐵雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 054324

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0112058

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電極、その製造方法および前記電極を負極に用いたりチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Li とは実質的に合金化しない金属からなる集電体上に、 Li の吸蔵および脱離が可能な合金の塗膜を $10\ \mu m$ 以下の厚みで形成した電極であって、前記合金が、 Li と合金化し得る金属 A と、前記金属 A とは合金化するが Li とは実質的に合金化しない金属 B との金属間化合物であり、前記薄膜の $Cu\ K\ \alpha$ 線による X 線回折測定における回折ピークにおいて、前記金属間化合物の最強ピークの強度を I_a とし、金属 A の最強ピークの強度を I_b としたときに、それらの強度比 I_b / I_a が 0.1 以下であることを特徴とする電極。

【請求項 2】 Li とは実質的に合金化しない金属からなる集電体上に、 Li の吸蔵および脱離が可能な合金の薄膜を $10\ \mu m$ 以下の厚みで形成した電極であって、前記合金が、集電体上に形成された Li と合金化し得る金属 A の厚み $3\ \mu m$ 以下の薄膜と、前記金属 A と合金化するが Li とは実質的に合金化しない金属 B の厚み $3\ \mu m$ 以下の薄膜とを、交互に少なくとも 2 層以上積層した多層積層膜を熱処理することによって得られた金属間化合物で構成されていることを特徴とする電極。

【請求項 3】 Li とは実質的に合金化しない金属からなる集電体上に、前記集電体を構成する金属の熱拡散を防止する金属製の保護膜を形成し、前記保護膜上に Li の吸蔵および脱離が可能な合金の薄膜を $10\ \mu m$ 以下の厚みで形成した電極であって、前記合金が、前記保護膜上に形成された Li と合金化し得る金属 A の厚み $3\ \mu m$ 以下の薄膜と、前記金属 A と合金化するが Li とは実質的に合金化しない金属 B の厚み $3\ \mu m$ 以下の薄膜とを、交互に少なくとも 2 層以上積層した多層積層膜を熱処理することによって得られた金属間化合物で構成されていることを特徴とする電極。

【請求項 4】 金属 A が Sn 、 Si 、 Pb および Ge よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、金属 B が Cu 、 Ni および Fe よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の電極

。

【請求項5】 合金の薄膜における金属Aと金属Bとの原子比率が金属B／金属A＝1．2～2．1の範囲であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電極。

【請求項6】 集電体がCuを主成分とし、Si、Mn、Fe、Ni、Zrのうち少なくとも1つの元素を0．01質量％以上5質量％以下の範囲で含むCu合金箔であることを特徴とする請求項2記載の電極。

【請求項7】 Liとは実質的に合金化しない金属からなる集電体上に、金属Aの厚み3μm以下の薄膜と金属Bの厚み3μm以下の薄膜とを、交互に少なくとも2層以上形成し、前記金属Aの薄膜と金属Bの薄膜との多層積層膜を熱処理することによってLiの吸蔵および脱離が可能な合金の薄膜を形成することを特徴とする請求項1または2記載の電極の製造方法。

【請求項8】 Liとは実質的に合金化しない金属からなる集電体上に、前記集電体を構成する金属の熱拡散を防止する金属製の保護膜を形成し、前記保護膜上に金属Aの厚み3μm以下の薄膜と金属Bの厚み3μm以下の薄膜とを、交互に少なくとも2層以上形成し、前記金属Aの薄膜と金属Bの薄膜との多層積層膜を熱処理することによってLiの吸蔵および脱離が可能な合金の薄膜を形成することを特徴とする請求項3記載の電極の製造方法。

【請求項9】 熱処理時の条件が60～220℃で3～24時間である請求項7または8記載の電極の製造方法。

【請求項10】 請求項1～6のいずれかに記載の電極を負極に用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電極、その製造方法および前記電極を負極に用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯電話、ノートPCやPDAなど携帯端末機器の需要が急激に拡大しており、それらの小型軽量化および高機能化に伴って、電源として用いられるリチウム二次電池もさらなる高エネルギー密度化が要求されている。しかし、現在実用化されている炭素負極の容量は理論値に近い値にまで到達しているため、より高容量の負極材料の開発が必須である。

【0003】

そこで、充電時にLi（リチウム）と合金化するAl（アルミニウム）、Si（ケイ素）、Sn（スズ）などを活物質とする負極を用いたリチウム二次電池が報告されている〔Solid State Ionics, 113-115 p 57（1998）〕。これらの活物質は、いずれも質量容量密度、体積容量密度ともに炭素負極に比べて非常に高く、負極材料として有望であることから、それらの活物質を用いた種々のリチウム二次電池が提案されている。

【0004】

上記金属の中でも特にSnは、それ自身が電子伝導性を有するので導電助剤を添加する必要がないことから、従来の塗布型電極だけでなく、無電解めっきまたは電解めっきやスパッタリング法などによる薄膜電極の作製が可能である。その結果、電池容量の飛躍的な向上やサイクル特性の改善、製造プロセスの簡素化などが達成できると期待されている。

【0005】

純Snを負極材料とした場合、サイクル初期では充電時に正極活物質中のLiが負極のSn中に効率よく挿入・脱離することから高容量が達成されるが、サイクルが進むにつれてサイクル特性が極端に低下する。これはLiの挿入・脱離に伴うSn粒子の体積変化が過大なため、この膨張および収縮によりSn粒子の微粉化が起こり、電極内の電子伝導性が不足してしまうためである。従って、サイクル特性の向上にはこの問題の解決が不可避である。

【0006】

上記問題を解決する手段として、Cu（銅）、Ni（ニッケル）またはステンレス鋼からなる集電体上にSn、Ag（銀）、Bi（ビスマス）などがめっきされた薄膜電極を熱処理することによって得られる、化学的に安定な金属間化合物

によるサイクル特性の向上が報告されている（例えば、特許文献1参照）。

【0007】

【特許文献1】

特開平10-241670号公報（第2頁）

【0008】

しかし、Cu集電体上にSnがめっきされた薄膜の場合、Snの融点付近で長時間熱処理すると、Cu-Sn界面で粒子の相互拡散が起こり、最終的にCu/Cu₃Sn/Cu₆Sn₅/Snまたはそれに近い組成の結晶構造を有するCu-Sn合金層が形成される。ここで、Cu₆Sn₅は充電時にはLiを吸蔵してLi_{4.4}Snと電子伝導体であるCuになり、放電時にはLiが脱離して再びCu₆Sn₅に戻るため、繰り返し充放電が可能である。しかし、Cu₃Sn層はLiを吸蔵後、Liを脱離しないため、このLiは不可逆容量分となる。また、Sn層は前記のように充放電の繰り返しにより微粉化してサイクル特性を低下させるため、さらなる特性改善を図るためには、Cu₃Sn層やSn層を可能な限り減少させ、かつCu₆Sn₅層をいかに効率よく形成するかが重要となる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような従来技術のリチウム二次電池の問題点やその負極に用いる薄膜系の電極の問題点を解決し、充放電効率およびサイクル特性が優れ、しかも生産性が優れたリチウム二次電池を構成することができる薄膜系の電極を提供し、また、それを負極に用いて充放電効率およびサイクル特性が優れたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、Liとは実質的に合金化しない金属からなる集電体上に、Liの吸蔵および脱離が可能な合金の塗膜を10μm以下の厚みで形成した電極において、前記合金を、Liと合金化し得る金属Aと、前記金属Aとは合金化するがLiとは実質的に合金化しない金属Bとの金属間化合物で構成し、前記薄膜のCu K α 線によるX線回折測定における回折ピークにおいて、前記金属間化合物の最強

ピークの強度を I_a とし、金属 A の最強ピークの強度を I_b としたときに、それらの強度比 I_b / I_a が 0.1 以下になるようにして電極を構成し、また、その電極を負極に用いたりチウム二次電池を構成することによって、前記課題を解決したものである。

【0011】

また、本発明は、Li とは実質的に合金化しない金属からなる集電体上に、Li と合金化し得る金属 A の厚み $3\mu\text{m}$ 以下の薄膜と前記金属 A と合金化するが Li とは実質的に合金化しない金属 B の厚み $3\mu\text{m}$ 以下の薄膜とを、交互に少なくとも 2 層以上形成し、前記金属 A の薄膜と金属 B の薄膜との多層積層膜を熱処理することによって集電体上に前記金属 A と金属 B との金属間化合物で構成された合金の薄膜を $10\mu\text{m}$ の厚みで形成して電極を構成し、また、その電極を負極に用いてリチウム二次電池を構成することによって、前記課題を解決したものである。

【0012】

さらに、本発明は、Li とは実質的に合金化しない金属からなる集電体上に、前記集電体を構成する金属の熱拡散を防止する金属製の保護膜を形成し、前記保護膜上に Li と合金化し得る金属 A の厚み $3\mu\text{m}$ 以下の薄膜と前記金属 A と合金化するが Li とは実質的に合金化しない金属 B の厚み $3\mu\text{m}$ 以下の薄膜とを、交互に少なくとも 2 層以上形成し、前記金属 A の薄膜と金属 B の薄膜との多層積層膜を熱処理することによって前記保護膜に金属 A と金属 B との金属間化合物で構成された合金の薄膜を $10\mu\text{m}$ の厚みで形成して電極を構成し、また、その電極を負極に用いてリチウム二次電池を構成することによって、前記課題を解決したものである。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の電極においては、前記特定の合金の薄膜を $10\mu\text{m}$ 以下の厚みで形成しているが、これは次の理由によるものである。すなわち、合金薄膜は集電体と比べて導電性が劣るため、その厚みが $10\mu\text{m}$ を超えると、抵抗が大きくなり、負荷特性の低下が生じる。また、合金薄膜の厚みが $10\mu\text{m}$ を超えると、充放電

に伴う合金薄膜の膨張・収縮も大きくなり、活物質の微粉化や脱落が生じやすくなって、充放電効率やサイクル特性が低下しやすくなる。前記合金薄膜の膜厚の下限値は特に存在しないが、合金薄膜の厚みが薄くなるほど容量が低下するので、 $1\mu\text{m}$ 以上にするのが実用的である。

【0014】

また、合金薄膜の $\text{CuK}\alpha$ 線による X 線回折測定における回折ピークにおいて、前記金属間化合物の最強ピークの強度を I_a とし、金属 A の最強ピークの強度を I_b としたときに、それらの強度比 I_b / I_a が 0.1 以下となるように合金薄膜が形成されるが、これは合金薄膜中に金属 A の相がほとんどあるいは全く残存しないことを意味する。

【0015】

本発明の電極における合金薄膜は、目的に適合した合金組成を有し、かつ熱処理時の条件を緩和でき、その結果、電極の生産性を向上させるという効果を奏するが、そのようになる理由を以下に、Li と合金化し得る金属 A として Sn を例にとり、前記金属 A と合金化し Li と合金化しない金属 B として Cu を例にとって説明する。

【0016】

本発明においては、Li とは実質的に合金化しない集電体上に Sn の薄膜と Cu の薄膜を交互に形成して積層した多層積層膜を熱処理することによって合金の薄膜を形成して電極を構成するが、この合金薄膜は、従来の Cu 集電体上に均一な Sn めっきを形成し、それを熱処理した場合に比べて、あらかじめ目的とする合金組成に近い原子比率で Sn 薄膜と Cu 薄膜との多層積層膜を形成することができるので、 Cu_6Sn_5 以外の金属間化合物が形成されにくい。その結果、不可逆容量やサイクル特性の低下に影響を及ぼすと考えられる Sn の相や Cu_3Sn の相の量を減少させることができるので、従来の方法に比べて、より充放電可逆性を有する Cu_6Sn_5 を高純度 to 得ることができ、充放電効率およびサイクル特性が優れたリチウム二次電池を得ることができる。

【0017】

また、集電体上の Cu の薄膜および Sn の薄膜は十分に薄いので、合金化にあ

たつての熱処理時に、内部に均一に熱拡散させるための条件は従来の単層 S n めっきを用いた場合に比べて穏やかであるため、金属間化合物を形成するための熱処理条件を緩和することができ、生産性の向上が期待できる。

【0018】

従って、上記合金薄膜を有する電極を負極に用いた場合、充放電効率およびサイクル特性が優れ、かつ生産性が向上して安価なりチウム二次電池を提供することが可能となる。

【0019】

つぎに、本発明の電極の製造方法について説明する。本発明においては、C u や N i などの L i と合金化しない集電体の表面に、L i と合金し得る S n の薄膜と L i と合金化しない C u の薄膜とを交互に 2 層以上形成して積層した多層積層膜を熱処理することによって合金薄膜を形成するので、S n の薄膜と C u の薄膜との多層積層膜中の S n と C u との比率を制御することができ、引き続き熱処理により目的とする組成の金属間化合物が容易に得られ、また、熱拡散効率も向上させることができ、熱処理条件の飛躍的な緩和が可能になる。

【0020】

本発明の電極の製造にあたっては、図 1 の (X) に示すように、集電体 1 上に S n の薄膜 2 と C u の薄膜 3 とを交互に形成して積層した構造のものをを用いるものが好ましい。すなわち、このような多層積層膜構造では、熱処理時にまず多層積層膜中の S n の薄膜 2 がそれぞれ隣接する C u の薄膜 3 との界面で相互拡散を行うので、例えば集電体 1 に C u を用いた場合でも、集電体 1 の表面で C u の拡散が生じるよりも先に多層積層膜中の S n と C u の相互拡散が起こり、図 1 の (Y) に示すように、合金薄膜 4 が形成される。そのため、従来例を示す図 3 の (X) に示すように、C u の集電体 10 上に S n の単層膜 11 を形成したものを熱処理することによって、図 3 の (Y) に示すように、合金薄膜 12 を形成して電極を製造する場合よりも、得られる合金薄膜の組成を目的に合わせて制御することが容易になり、また、S n の薄膜 2、C u の薄膜 3 とも、 $3\mu\text{m}$ 以下と非常に薄いので、多層積層膜内部への均一な熱拡散を容易に行えるようになり、熱処理条件を緩和することができる。また、図 1 の (Y) と図 3 の (Y) との対比から

明らかなように、従来の Sn の単層膜を用いて電極を製造した場合には、合金薄膜 12 の形成にあたって、集電体 10 の Cu も使われるため、集電体 10 が薄くなるとともに、集電体 10 中に Sn が拡散してきて集電体 10 の Cu の一部が Sn との合金を形成するが、本発明の電極では、合金化は Sn の薄膜と Cu の薄膜との間で行われるので、集電体 1 にはほとんど影響を与えることなく、合金薄膜を形成することができる。

【0021】

また、図 2 の (X) に示すように、Cu 集電体 1 の表面に Cu の熱拡散を防止する金属の保護層 5 を形成し、その保護層 5 上に前記図 1 の場合と同様に Sn の薄膜 2 と Cu の薄膜 3 とを交互に 2 層以上形成して積層した多層積層膜の熱処理をすることによって、集電体 1 中への Sn の拡散を制御して合金薄膜を形成することもできる。この場合は、図 2 の (Y) に示すように、保護膜 5 によって、集電体 1 に影響を与えることなく、金属間化合物薄膜 4 を形成することができる。ここで、保護層 5 を構成する金属は、少なくとも Sn より高融点で、かつ Li と合金化しない金属である必要があり、具体的には、Ni などを用いることができる。また、保護膜の形成にあたって用いる金属を集電体として、その表面に Sn の薄膜と Cu の薄膜との多層積層膜を形成し、それを熱処理してもよい。

【0022】

さらに、熱処理が集電体 1 に及ぼす影響を鋭意検討した結果、図 1 の (X) に示す集電体 1 は Cu でも本発明に適用できるが、Cu を主成分として Si、Ni、Zr、Fe から選ばれる少なくとも 1 つの元素が添加された Cu 合金を用いることでメッキ Sn と Cu 箔との合金化反応が抑制できることが判明した。これは上記 Cu 合金が純 Cu に比べて高い耐熱性を有するので Cu 箔の Sn メッキ間の粒子拡散が抑制された結果によるものである。ここで、添加する金属は軟化点および融点が熱処理温度として比較して高い金属に限られる。また、集電体としての導電性を確保するために金属添加量は 0.01～5 質量% の範囲であることが好ましい。このことから、本発明における集電体上に Sn 相と Cu 相とを交互に形成し、目的組成の Cu-Sn 合金を形成させる手法に Cu 合金箔集電体を用いることによって、熱処理による Cu-Sn 合金形成時の集電体が受けるダメージ

を低減することができる。したがって、Cu合金集電体を用いることによって、集電体の厚みを薄くすることが可能となり、電池容量の向上が見込まれる。この集電体に用いるCu合金箔の膜厚は $8\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0023】

上記Snの薄膜とCuの薄膜との多層積層膜において、集電体以外のCuとSnの原子比率は $1.2:1\sim 2.1:1$ ($\text{Cu}/\text{Sn}=1.2\sim 2.1$)程度のものが好ましい。Sn過剰の場合、熱処理で拡散する成分が相対的に増加し、その結果、積層膜内にCuと合金化できないSnが残留し、さらにはCuを集電体として用いた場合、集電体表面のCuが消費され、集電体の強度が弱まるためである。ただし、上記 $2.1:1$ よりCuが過剰になりすぎると、Liイオンの挿入・脱離を繰り返し行うことができない Cu_3Sn が形成されやすくなるため、実効容量においてデメリットが生じるようになるおそれがある。

【0024】

上記Snの薄膜とCuの薄膜との多層積層膜において、Snの薄膜およびCuの薄膜の厚みはそれぞれ $3\mu\text{m}$ 以下であることが必要であり、それぞれ $1\mu\text{m}$ 程度までの厚みが好ましい。これは、それらの薄膜の厚みが $3\mu\text{m}$ より厚くなると熱処理時の相互拡散に要する時間が極端に長くなるからである。また、それらの薄膜の厚みが $1\mu\text{m}$ より薄い多層積層膜を用いて高容量の電極を得ようとするとき製造工程が煩雑になるおそれがあるので、前記のように、 $3\mu\text{m}$ 以下であって $1\mu\text{m}$ 程度のものまでが好ましい。

【0025】

上記集電体としては、Liとは実質的に合金化しない金属からなるものであれば、電解箔、圧延箔、エンボス箔、メッシュ（網）、発泡箔など、その作製方法や形状にかかわらずに用いることができる。中でも特にメッシュや発泡箔などは、比表面積が非常に大きく、高容量化および高レートでの充放電が可能な電極用集電体として好適に用いることができる。

【0026】

Snの薄膜とCuの薄膜との界面は密着していることが好ましく、その形成方

法としては、物理的气相成長法 (PVD)、化学的气相成長法 (CVD)、液相成長法などを採用することができる。物理的气相成長法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、MBE法、レーザーアブレーション法などを採用することができ、化学的气相成長法としては、熱CVD、MOCVD、RFプラズマCVD、ECRプラズマCVD、光CVD、レーザーCVD、ALEなどを採用することができ、液相成長法としては、めっき法 (電解めっき、無電解めっき)、陽極酸化法、塗布法、ゾルーゲル法などを採用することができる。とりわけ液相成長法は比較的簡易な設備で行うことが可能であるため、好適であり、中でも電解めっき法は集電体表面へのSnの密着性がよく、形成されるめっき薄膜表面の平滑性が良好で、しかも大面積での形成が容易かつ安価に行えるので特に好ましい。なお、これら薄膜の形成方法は、本発明の目的を損なわない限り、単独で用いてもよいし、また複数を組み合わせて用いてよい。

【0027】

上記Snの薄膜とCuの薄膜との多層積層膜の熱処理は、真空雰囲気中または還元雰囲気中において、Snの融点である231.9℃を超えない領域で行われる。これはSnの融点以上になると積層膜中のSnがCuと合金を形成する前に溶出してしまうためであり、実処理条件としては60℃以上、特に160℃以上で、220℃以下、特に200℃以下で行うことが好ましい。熱処理時間は多層積層膜中のSnとCuが相互拡散するために十分に長く設定する必要があるが、3時間以上、特に5時間以上で24時間以下、特に10時間以下で行うことが好ましい。

【0028】

本発明の電極は、リチウム二次電池をはじめ後述する電池負極として用いることができるが、それをリチウム二次電池の負極として用いる場合、正極には次の構成ものを用いることが好ましい。

【0029】

正極活物質としては、例えば、 LiCoO_2 などのリチウムコバルト酸化物、 LiMn_2O_4 などのリチウムマンガン酸化物、 LiNiO_2 などのリチウムニッケル酸化物、 LiNiO_2 のNiの一部をCoで置換した $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}$

) O_2 、さらに、MnとNiを等量含んだ $LiNi_{(1-x)/2}Co_xO_2$ 、オリビン型 $LiMPO_4$ (M:Co、Ni、Mn、Fe)、五酸化バナジウム、クロム酸化物などの含リチウム金属酸化物または二硫化チタン、二硫化モリブデンなどの金属硫化物などを用いることができ、正極としては、例えば、それらの正極活物質に炭素系の導電助剤やポリフッ化ビニリデンなどの結着剤などを適宜添加した合剤をアルミニウム箔などの集電材料を芯材として成形体に仕上げることによって作製されたものを用いることが好ましい。ただし、正極は、上記例示の方法で作製されたものに限られることはない。

【0030】

電解質としては、液状電解質、ゲル状電解質、真性ポリマー電解質、 $LiPON$ などの無機固体電解質、 Li イオン含有常温熔融塩などを用いることができるが、特に液状電解質が多用される。その液状電解質は溶媒によりリチウム塩などの溶質を溶解させることによって調製されるが、その液状電解質の調製にあたって、溶媒としては、例えば、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどを用いることができ、これらはそれぞれ単独で用いることもできるし、また、2種以上を併用することができる。また、本発明の目的を損なわない限り、他の成分を添加することも可能である。上記溶媒に溶解させる溶質としては、例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $Li_2C_2F_4(SO_3)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiC_nF_{2n+1}SO_3$ ($n \geq 2$)、 $LiN(RfOSO_2)_2$ [ここではRfはフルオロアルキル基]、 $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)(C_2F_5SO_2)$ などを用いることができ、これらはそれぞれ単独で用いることができるし、また、2種以上を併用することもできる。

【0031】

液状電解質（以下、「電解液」という場合がある）を用いる場合、セパレータ

を要するが、そのセパレータとしては、強度が充分で上記電解液を多く保持できるものが好ましく、この点から、厚みが $10 \sim 50 \mu\text{m}$ で、開孔率が $30 \sim 70\%$ のポリプロピレン製、ポリエチレン製またはプロピレンとエチレンとのコポリマー製の微孔性フィルムや不織布などが好ましい。

【0 0 3 2】

【発明の効果】

本発明の電極は、従来の単層薄膜金属から得られる合金電極に比べて、その合金薄膜の合金組成を目的に合わせて制御できるので、それを負極に用いて充放電効率およびサイクル特性が優れたリチウム二次電池を提供することができる。また、本発明の電極は、その製造にあたっての熱処理も従来に比べて簡素化できるので、生産性を向上させることができる。

【0 0 3 3】

そして、本発明の電極は、リチウム二次電池以外にも、例えばアルカリ電池、アルカリ蓄電池、リチウム一次電池、ポリマーリチウム二次電池などの負極として用いることができる。

【0 0 3 4】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、それらの実施例は単なる例示であって、本発明はそれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下において溶液などの濃度や組成を示す%は質量%である。

【0 0 3 5】

実施例 1

厚み $10 \mu\text{m}$ の電解銅箔（古河サーキットフォイル社製）を $3 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ に切り出し、表面の酸化被膜、油脂および汚れを除去するために、それを 40°C に加熱した 10% 硫酸中に4分間浸漬した後、水酸化ナトリウム $5 \text{ g}/\text{リットル}$ 、オルトケイ酸ナトリウム $20 \text{ g}/\text{リットル}$ 、炭酸ナトリウム（無水） $10 \text{ g}/\text{リットル}$ およびn-ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド $1 \text{ g}/\text{リットル}$ の組成の脱脂液を 60°C に加熱した浴中に入れ、 $5 \text{ A}/\text{dm}^2$ の電流密度で1分間の陰極電解脱脂を行った。この銅箔を蒸留水で水洗した後に、再び 10% 硫酸中に

浸漬して銅箔表面のアルカリ中和剤および界面活性剤を完全に除去し、集電体として用いる電解めっき用の銅箔を得た。

【0036】

この銅箔を硫酸第一すず 40 g/リットル、硫酸 60 g/リットル、クレゾールスルホン酸 40 g/リットル、ゼラチン 2 g/リットルおよび β -ナフトール 1 g/リットルの組成の Sn めっき浴にて 1 A/dm^2 の電流密度で 30 分間の電解めっきを行い、厚み $1 \mu\text{m}$ の Sn めっき薄膜を形成した。この薄膜を洗浄後、硫酸銅 100 g/リットルおよび硫酸 100 g/リットルの組成の Cu めっき浴にて 1 A/dm^2 の電流密度で 5 分間の電解めっきを行い厚み $1 \mu\text{m}$ の Cu めっき薄膜を形成した。この工程を 4 回繰り返した後、最後に再び $1 \mu\text{m}$ の Sn めっき薄膜を形成することによって得られた厚み $9 \mu\text{m}$ の Sn 薄膜 5 層と Cu 薄膜 4 層との多層積層膜（以下、これを「Sn/Cu (5/4) 多層積層膜」で表す。また、以後の実施例の多層積層膜も同様の表現形式で示す）を水洗後、真空電気炉中で 200°C で 5 時間熱処理して合金薄膜を形成した後、室温まで徐冷して電極を得た。この電極をアルゴン雰囲気中のドライボックスに移管し、直径 16 mm に打ち抜いてリチウム二次電池用の負極とした。前記合金薄膜について後に詳細を記載するような Cu K α 線による X 線回折測定をしたところ、Cu₆Sn₅ の最強回折ピークの強度を I_a とし、Sn の最強回折ピークの強度を I_b としたときに、それらの強度比 I_b/I_a は 0.071 であった。

【0037】

実施例 2

実施例 1 と同様の厚み $10 \mu\text{m}$ の銅箔を洗浄した後、その銅箔の表面に実施例 1 と同様の Sn めっき浴にて 1 A/dm^2 の電流密度で 60 分間の電解めっきを行い、厚み $2 \mu\text{m}$ の Sn めっき薄膜を形成した。この薄膜を洗浄後、実施例 1 と同様の Cu めっき浴にて 1 A/dm^2 の電流密度で 5 分間の電解めっきを行い厚み $1 \mu\text{m}$ の Cu めっき薄膜を形成した。この工程をさらにもう 1 回繰り返した後、前記と同様の Sn めっき浴にて 1 A/dm^2 の電流密度で 30 分間の電解めっきを行い、厚み $1 \mu\text{m}$ の Sn めっき薄膜を形成することによって得られた厚み $7 \mu\text{m}$ の Sn/Cu (3/2) 多層積層膜を水洗後、真空電気炉中で 200°C で

5時間熱処理して合金薄膜を形成した後、室温まで徐冷して電極を得た。この電極をアルゴン雰囲気中のドライボックスに移管し、直径16mmに打ち抜いてリチウム二次電池用の負極とした。前記合金薄膜について後に詳細を記載するようなCuK α 線によるX線回折測定をしたところ、Cu₆Sn₅の最強回折ピークの強度をI_aとし、Snの最強回折ピークの強度をI_bとしたときに、それらの強度比I_b/I_aは0.078であった。

【0038】

実施例3

実施例1と同様の厚み10 μ mの銅箔を洗浄した後、その銅箔の表面に実施例1と同様のSnめっき浴にて1A/dm²電流密度で90分間の電解めっきを行い、厚み3 μ mのSnめっき薄膜を形成した。この薄膜を洗浄後、実施例1と同様のCuめっき浴にて1A/dm²の電流密度で5分間の電解めっきを行い厚み1 μ mのCuめっき薄膜を形成した。この薄膜を洗浄後、前記Snめっき浴にて1A/dm²の電流密度で60分間の電解めっきを行い、厚み2 μ mのSnめっきを薄膜を形成することによって得られた厚み6 μ mのSn/Cu(2/1)3層積層膜を水洗後、真空電気炉中で200℃で5時間熱処理して合金薄膜を形成した後、室温まで徐冷して電極を得た。この電極をアルゴン雰囲気中のドライボックスに移管し、直径16mmに打ち抜いてリチウム二次電池用の負極とした。前記合金薄膜について後に詳細を記載するようなCuK α 線によるX線回折測定したところ、Cu₆Sn₅の最強回折ピークの強度をI_aとし、Snの最強回折ピークの強度をI_bとしたときに、それらの強度比I_b/I_aは0.093であった。

【0039】

実施例4

厚み0.1 μ mのNi保護膜を形成した実施例1と同様の集電体用の銅箔の表面に、実施例1と同様の厚み9 μ mのSn/Cu(5/4)多層積層膜を形成した後、真空電気炉中で200℃で5時間熱処理して金属間化合物薄膜を形成した後、室温まで徐冷して電極を得た。この電極をアルゴン雰囲気中のドライボックスに移管し、直径16mmに打ち抜いてリチウム二次電池用の負極とした。前記

合金薄膜について後に詳細を記載するようなCuK α 線によるX線回折測定をしたところ、Cu₆Sn₅の最強回折ピークの強度をI_aとし、Snの最強回折ピークの強度をI_bとしたときに、それらの強度比I_b/I_aは0.05であった。

【0040】

実施例5

集電体として用いる厚み8 μ mのCu合金箔（組成：Cu99.975%、Zr0.025%）を洗浄した後、そのCu合金箔表面に、実施例1と同様の厚み9 μ mのSn/Cu（5/4）多層積層膜を形成した後、真空電気炉中で200℃で5時間熱処理して金属間化合物薄膜を形成した後、室温まで徐冷して電極を得た。この電極をアルゴン雰囲気中のドライボックスに移管し、直径16mmに打ち抜いてリチウム二次電池用の負極とした。前記合金薄膜について後に詳細を記載するようなCuK α 線によるX線回折測定をしたところ、Cu₆Sn₅の最強回折ピークの強度をI_aとし、Snの最強回折ピークの強度をI_bとしたときに、それらの強度比I_b/I_aは0.05であった。

【0041】

比較例1

実施例1と同様の厚み10 μ mの銅箔の表面の酸化被膜、油脂および汚れを除去した後、その銅箔の表面に、実施例1と同様の条件で150分間電解により厚み5 μ mのSnめっき膜を形成し、水洗後、真空電気炉中で200℃で5時間熱処理して合金薄膜を形成した後、室温まで徐冷して電極を得た。この電極をアルゴンドライボックス中に移管し、直径16mmに打ち抜いてリチウム二次電池用の負極とした。前記合金薄膜について後に詳細を記載するようなCuK α 線によるX線回折測定をしたところ、Cu₆Sn₅の最強回折ピークの強度をI_aとし、Snの最強回折ピークの強度をI_bとしたときに、それらの強度比I_b/I_aは1.6であった。

【0042】

比較例2

比較例1と同様の厚み10 μ mの銅箔の表面に厚み5 μ mのSnめっき膜を形

成した後、200℃で17時間熱処理して合金薄膜を形成した後、室温まで徐冷して電極を得た。この電極をアルゴンドライボックス中に移管し、直径16mmに打ち抜いてリチウム二次電池用の負極とした。前記合金薄膜について後に詳細を記載するようなCuK α 線によるX線回折測定をしたところ、Cu₆Sn₅の最強回折ピークの強度をI_aとし、Snの最強回折ピークの強度をI_bとしたときに、それらの強度比I_b/I_aは0.18であった。

【0043】

比較例3

実施例1と同様の厚み10 μ mの銅箔を洗浄した後、その銅箔の表面に実施例1と同様のSnめっき浴にて1A/dm²の電流密度で120分間の電解めっきを行い、厚み4 μ mのSnめっき薄膜を形成した。この薄膜を洗浄後、実施例1と同様のCuめっき浴にて1A/dm²の電流密度で5分間の電解めっきを行い、厚み1 μ mのCuめっき薄膜を形成することによって得られた厚み5 μ mのSn/Cu(1/1)多層積層膜を水洗後、真空電気炉中で200℃で5時間熱処理して合金薄膜を形成した後、室温まで徐冷して電極を得た。この電極をアルゴン雰囲気中のドライボックスに移管し、直径16mmに打ち抜いてリチウム二次電池用の負極とした。前記合金薄膜について後に詳細を記載するようなCuK α 線によるX線回折測定をしたところ、目的とするCu₆Sn₅は形成されていなかった。

【0044】

比較例4

比較例3と同様に銅箔の表面に形成した厚み5 μ mのSn/Cu(1/1)多層積層膜を水洗後、真空電気炉中で200℃で17時間熱処理して金属間化合物薄膜を形成した後、室温まで徐冷して金属間化合物薄膜電極を得た。この金属間化合物薄膜電極をアルゴン雰囲気中のドライボックスに移管し、直径16mmに打ち抜いてリチウム二次電池用の負極とした。前記合金薄膜について後に詳細を記載するようなCuK α 線によるX線回折測定をしたところ、目的とするCu₆Sn₅は形成されていなかった。

【0045】

XRD定性分析

得られた試料（実施例 1～5 および比較例 1～4 で得られた電極）の XRD 測定は理学 RINT 2500V で行った。これを詳細に説明すると、得られた試料をアルゴン雰囲気中のドライボックス内で 1 cm×1 cm 角に切り出し、XRD 測定用試料台に両面テープで固定して、50 kV-200 mA 強度の X 線（Cu K α 線）を照射した。得られた結果を Sn、Cu、Cu₆Sn₅ のリファレンスデータと照合して、合金形成の有無を確認した。得られた結果のうち、実施例 1 と実施例 4 の結果を図 4 に示し、比較例 1 と比較例 4 の結果を図 5 に示す。

【0046】

図 4 に示すように、実施例 1 と実施例 4 では、熱処理なしの場合と比較して Cu₆Sn₅ に由来する 30° 付近、43° 付近のピークが顕著に出現していることから、熱処理によって合金が形成されていることが明らかであった。また、集電体と合金薄膜との間に Ni 保護膜を形成した実施例 4 の方が、そのような保護膜を形成していない実施例 1 より、50° 付近の Cu ピークが消失していることから、得られた合金が集電体の影響を受けていないことがわかる。

【0047】

これに対して、図 5 に示すように、比較例 1 と比較例 2 では、同じ処理温度であっても処理時間の短い実施例 1 では Cu₆Sn₅、Sn 両方のピークが確認されることから、目的とする合金化が不十分であり、これら比較例 1～2 の電極においては、10 時間以上の長時間熱処理が必要とされることが明らかであった。

【0048】

モデルセルによる特性評価

前記実施例 1～5 および比較例 1～4 の電極からなる負極と組み合わせて使用する正極としては、次に示すようにして作製したものをを用いた。

【0049】

すなわち、正極活物質としての LiCoO₂ 90 質量部、導電助剤としてのカーボンブラック 6 質量部、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン 4 質量部および溶剤としての N-メチル-2-ピロリドン 40 質量部を均一になるように混合して正極合剤含有ペーストを調製した。得られた正極合剤含有ペーストを、集

電体となる厚み $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面に、単位面積当たりの合剤質量（ただし、乾燥後の質量）が $32\ \text{mg}/\text{cm}^2$ になるように塗布し、乾燥して正極合剤層を形成した後、カレンダー処理を行って、正極合剤層の密度が $3.2\ \text{g}/\text{cc}$ になるように正極合剤層の厚みを調整した。その後、電極を直径 $15\ \text{mm}$ に打ち抜いて正極とした。

【0050】

電解液には 1.2 モル／リットルの LiPF_6 をエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比 $1:2$ の混合溶媒に溶解したものをを用い、セパレータには東燃セティーラ社製 $\text{EMM}25$ ($25\ \mu\text{m}$ 厚) を用いた。これらの材料を用いてモデルセルを組み立て、その初期充電容量、初回充放電効率およびサイクル特性を調べた。それらの測定方法は次に示す通りである。

【0051】

初期充電容量：

上記モデルセルを、それぞれ、 25°C で $0.2\ \text{mA}/\text{cm}^2$ で $4.3\ \text{V}$ まで定電流充電を行い、得られた充電容量を単位活物質重量あたりに換算して初期充電容量とした。

【0052】

初回充放電効率：

上記充電後、 $0.2\ \text{mA}/\text{cm}^2$ で $3\ \text{V}$ まで定電流放電を行い、得られた放電容量と前記初回充放電効率とから、下記式により、初回充放電効率を算出した。

放電容量

$$\text{初回充放電効率 (\%)} = \frac{\text{放電容量}}{\text{初回充電容量}} \times 100$$

初回充電容量

【0053】

サイクル特性：

上記充電および放電を 1 サイクルとし、50 サイクルまで充放電を行い、各サイクルにおける単位活物質重量当たりの放電容量を測定し、下式に定義されるサイクル特性の値が 80 % を下回るまでのサイクル回数を測定した。

各サイクルの放電容量

$$\text{サイクル特性 (\%)} = \frac{\text{1 サイクル目の放電容量}}{\text{1 サイクル目の放電容量}} \times 100$$

【0054】

得られた結果を表3に示す。なお、表1には、実施例1～5および比較例1～4の電極の製造にあたって用いた集電体、多層積層膜の構成、Sn薄膜とCu薄膜との積層数を示し、表2には上記多層積層膜の熱処理条件およびCu/Sn比（原子比率によるもので、熱処理後の薄膜においてSnと合金化している部位における比率である）を示す。ただし、実施例5の電極の製造にあたっては用いた集電体はCu99.975%とZr0.025%のCu合金であるが、表1にはスペース上の関係でCu合金で示す。

【0055】

【表1】

	集電体	金属A／金属B (厚さ: μm)	積層数 (Sn／Cu)
実施例 1		Sn/Cu/Sn/Cu/Sn/Cu/Sn/Cu/Sn (1/1/1/1/1/1/1/1/1)	9 (5／4)
実施例 2	Cu	Sn／Cu／Sn／Cu／Sn (2／1／2／1／1)	5 (3／2)
実施例 3		Sn／Cu／Sn (3／1／2)	3 (2／1)
実施例 4	Cu／ Ni	Sn/Cu/Sn/Cu/Sn/Cu/Sn/Cu/Sn (1/1/1/1/1/1/1/1/1)	9 (5／4)
実施例 5	Cu 合 金	Sn/Cu/Sn/Cu/Sn/Cu/Sn/Cu/Sn (1/1/1/1/1/1/1/1/1)	9 (5／4)
比較例 1		Sn	1 (1／0)
比較例 2			
比較例 3	Cu	Sn／Cu (4／1)	2 (1／1)
比較例 4			

【0056】

【表2】

	熱処理		C u / S n 比
	温度 (℃)	時間 (h)	
実施例 1	2 0 0	5	1 . 6
実施例 2			1 . 9
実施例 3			2 . 1
実施例 4			1 . 2
実施例 5			1 . 4
比較例 1		5	0 . 9
比較例 2		1 7	1 . 1
比較例 3		5	2 . 2
比較例 4		1 7	2 . 5

【0057】

【表3】

	初期充電容量	初回充放電効率	サイクル特性
	(mA h)	(%)	(回)
実施例 1	750	86	250
実施例 2	780	83	45
実施例 3	750	80	42
実施例 4	800	85	250
実施例 5	770	85	250
比較例 1	750	45	6
比較例 2	750	72	25
比較例 3	0	N/A	N/A
比較例 4	0	N/A	N/A

【0058】

表3に示すように、実施例1～5は、初期充電容量が大きく、比較例1～4に比べて、初回充放電効率を示す値が大きく、かつサイクル特性が優れていた。

【0059】

これに対して、単層Sn膜と集電体のCuとの合金化による比較例1は、初期

充電容量こそ実施例 1～5 と同程度であるものの、熱処理時の条件を実施例 1～5 と同じにした関係で合金化が充分に進まず、初回充放電効率が実施例 1～5 に比べて小さく、また、サイクル特性も実施例 1～5 に比べて劣っていた。そして、比較例 1 と同様に単層 S n 膜と集電体の C u との合金化による比較例 2 は、その合金化にあたって熱処理に実施例 1～5 などの 3 倍強の時間をかけているので、初回充放電効率は、実施例 1～5 のそれに近づくものの、それでも実施例 1～5 の初回充放電効率に比べて小さく、また、サイクル特性も実施例 1～5 に比べて劣っていた。

【0060】

また、比較例 3 は、実施例 1～5 と同様に S n 薄膜と C u 薄膜との積層膜の合金化によるものであるが、最表面に C u 層があるため、熱処理をしても C u₆ S n₅ 層が充分にその最表面に形成されないので、初期充電容量が得られず、また、初回充放電効率やサイクル特性はまったく期待できなかった。また、比較例 3 と同様の構成で比較例 3 より熱処理時間を長くした比較例 4 も、初期充電容量がまったく得られず、また、初回充放電効率やサイクル特性はまったく期待できなかった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

・ 本発明の電極の製造にあたっての工程の一部を示す図で、(X)は集電体上に S n の薄膜と C u の薄膜とを交互に形成して多層積層膜にした状態を模式的に示し、(Y)は熱処理により上記多層積層膜中の S n と C u とを合金化して薄膜を形成して電極にした状態を模式的に示す。

【図 2】

本発明の電極の製造にあたっての工程の一部を示す図で、(X)は集電体上に保護膜を形成し、その保護膜上に S n の薄膜と C u の薄膜とを交互に形成して多層積層膜にした状態を示し、(Y)は熱処理により上記多層積層膜中の S n と C u とを合金化して薄膜を形成して電極にした状態を模式的に示す。

【図 3】

従来の電極の製造にあたっての工程の一部を示す図で、(X)は集電体上に S

n の膜を形成した状態を模式的に示し、（Y）は熱処理により上記 S n の膜の S n と集電体の C u とを合金化して薄膜を形成して電極にした状態を模式的に示す。

【図 4】

実施例 1 と実施例 4 の X R D 測定結果を示す図である。

【図 5】

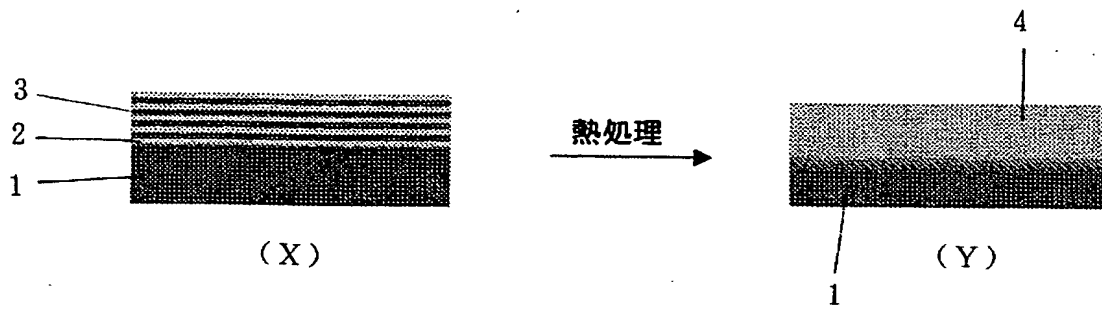
比較例 1 と比較例 2 の X R D 測定結果を示す図である。

【符号の説明】

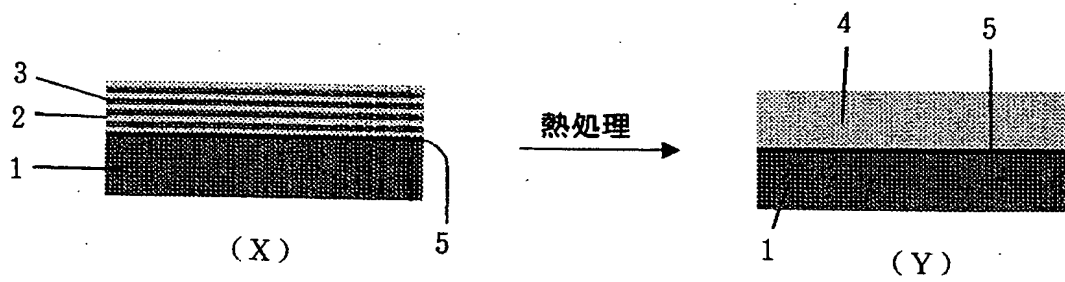
- 1 集電体
- 2 S n の薄膜
- 3 C u の薄膜
- 4 金属間化合物薄膜
- 5 保護膜

【書類名】 図面

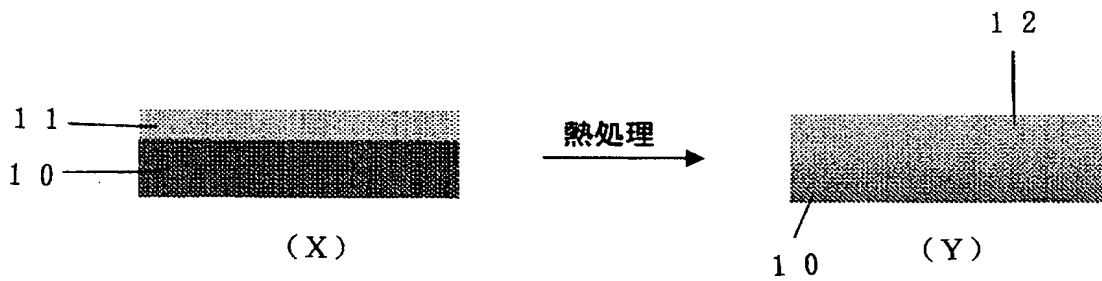
【図 1】



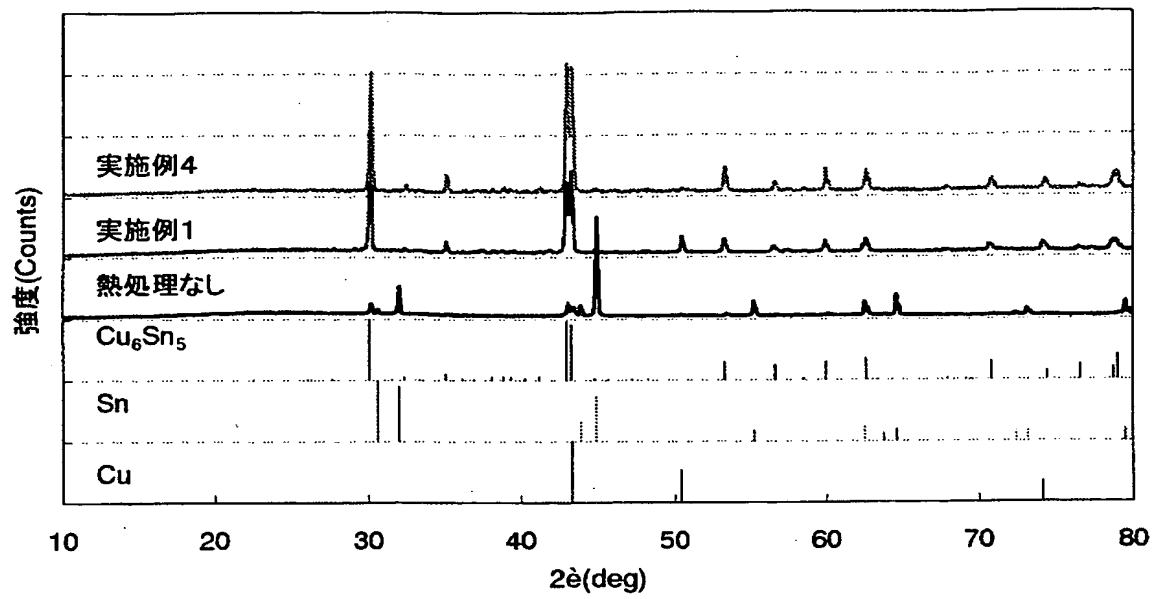
【図 2】



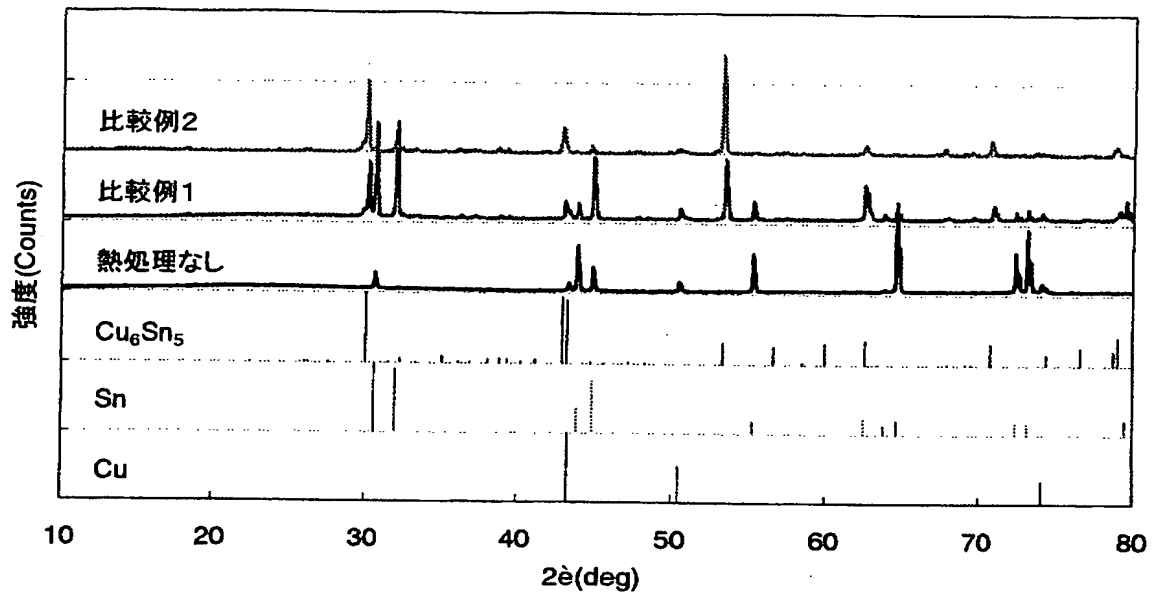
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 充放電効率およびサイクル特性が優れ、しかも生産性が優れた電極を提供し、また、それを負極に用いて充放電効率およびサイクル特性が優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 Li とは実質的に合金化しない金属からなる集電体上に、 Li の吸蔵および脱離が可能な合金の塗膜を $10\ \mu\text{m}$ 以下の厚みで形成した電極において、前記合金を、 Li と合金化し得る金属 A と、前記金属 A とは合金化するが Li とは実質的に合金化しない金属 B との金属間化合物で構成し、前記薄膜の $\text{Cu K}\alpha$ 線による X 線回折測定における回折ピークにおいて、前記金属間化合物の最強ピークの強度を I_a とし、金属 A の最強ピークの強度を I_b としたときに、それらの強度比 I_b / I_a が 0.1 以下になるようにして電極を構成し、また、その電極を負極に用いたりチウム二次電池を構成する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 8 9 5 2 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 1 0]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 6 月 1 0 日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府茨木市丑寅 1 丁目 1 番 8 8 号
氏 名	日立マクセル株式会社